

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-226193

(43)公開日 平成4年(1992)8月14日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 10 M 105/34  
105/36  
// C 10 N 40:30

識別記号 庁内整理番号  
8217-4H  
8217-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 5(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-131288  
(22)出願日 平成3年(1991)6月3日  
(31)優先権主張番号 P 40 18 562 1  
(32)優先日 1990年6月9日  
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590000145  
ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国、フランクフルト・ア  
ム・マイン (番地無し)  
(72)発明者 ポイ・コルニルス  
ドイツ連邦共和国、ホーフハイム、キルシ  
ュガルテンストラーゼ、6  
(72)発明者 ユルゲン・ウエーベル  
ドイツ連邦共和国、オーベルハウゼンII、  
ブンゼンストラーゼ、17  
(74)代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 芳香族カルボン酸を冷凍圧縮器用潤滑剤として使用する方法

(57)【要約】

【構成】 芳香族カルボン酸および一価アルコールから  
製造されるエステルを、冷凍剤として、塩素を含ま  
ない、部分的にフッ素化された炭化水素を用いて動かされ  
る冷凍圧縮器用の潤滑剤として使用する。

【効果】 本発明により使用される潤滑剤は、冷凍剤と  
して使用される塩素を含まない、部分的にフッ素化され  
た炭化水素と、圧縮冷凍設備内で発生し得る温度範囲で  
良好な混和性を有している。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族カルボン酸および一価アルコールから製造されるエステルを、冷凍剤として、塩素を含まない、部分的にフッ素化された炭化水素を用いて動かされる冷凍圧縮器用の潤滑剤として使用する方法。

【請求項2】 エステルがモノカルボン酸、特に安息香酸から誘導される、請求項1記載の方法。

【請求項3】 エステルが芳香族ジカルボン酸、特にタル酸、イソタル酸またはテレフタル酸から誘導される、請求項1記載の方法。

【請求項4】 エステルが芳香族カルボン酸、特にトリメリト酸およびピロメリト酸から誘導される、請求項1記載の方法。

【請求項5】 エステルが、直鎖または枝分かれした、4~20個の炭素原子を有する一価の第一アルコールから誘導される、請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、芳香族カルボン酸エステルを、冷凍剤として、塩素を含まない、部分的にフッ素化した炭化水素を用いて動かされる冷凍圧縮器用の潤滑剤として使用することに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 工業上、商業上、および家庭内装置における冷凍冷却のため、広範囲で冷凍圧縮器が使用される。この装置は、機械的な圧縮器で動き、圧縮器は冷凍剤を圧縮し、凝縮装置内で冷却により空気、水または別の媒体で凝縮しそして蒸発器内で冷却すべき媒体から熱吸収して蒸発させる。冷凍剤として、主として、大規模設備の場合アンモニアが、そして大規模設備、工業上の冷凍設備および家庭用装置の場合ジクロロジフルオロメタンおよびクロロトリフルオロメタンのようなクロロフルオロカーボンが使用される。

【0003】 冷凍圧縮器の潤滑のため、高度に精製された白油に似た、一般にナフテンに基づいた鉱油が使用される。冷凍圧縮器用の完全合成油としては、アルキル芳香族およびポリ- $\alpha$ -オレフィンが使用される。

【0004】 潤滑油の機能は、可動性の圧縮器部品を潤滑すること、熱い圧縮器部品から熱を排除することおよび圧縮室およびバルブを密封することである。この機能は、潤滑油が満足しなければならない特性をも決定する。潤滑油は、熱の負荷に抵抗しなければならずそして同様に蒸発器の温度で流動性のまでなければならない。さらに、潤滑油は圧縮室から冷凍循環に運ばれて後に連結された油分離器により完全には除去され得ないことが考慮されるべきである。潤滑油は、それ故、冷凍剤と広い温度および濃度範囲で混和できなければならず、その結果、冷凍循環に入った潤滑油をもとに戻すことが、圧縮器において保証される。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 クロロフルオロカーボンは、しばらく前から、地球の大気圏のオゾン層を破壊するという疑いをかけられている。それ故、それが置き換える得ない場合にその使用を制限する努力がなされている。さらに、それを、同一の効果を有するがしかし無害の物質に置き換えることが試みられている。冷凍設備用の冷凍剤として、将来、塩素を含まない、部分的にフッ素化された炭化水素、例えば1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン、ベンタフルオロエタン、1, 1, 1, 3, 3, 3, 1-ヘキサフルオロプロパンおよびトリフルオロメタンが使用されるであろう。当該物質は、冷凍圧縮器の運転の際に生じる温度範囲において、高い熱安定性および関連した熱力学的特性に卓越している。

【0006】 しかしながら、当該塩素を含まない、脂肪族フルオロ炭化水素は、従来使用されている潤滑剤と非常に僅かな混和性しか示さないという欠点がある。広い濃度範囲で二つの物質類が二相混合物を形成し、その結果、圧縮器から運ばれた潤滑剤をもとに戻すことはとりわけ低い蒸気温度で著しく妨害される。既知の潤滑剤はそれ故設備内で、塩素を含まない冷凍剤代替物と共に、一般にもはや使用され得ない。

【0007】 この困難を、ポリアルキレンジリコールに基づいた潤滑剤の使用によって回避することが試みられた。大抵のポリアルキレンジリコール類は、上述の塩素を含まない潤滑剤と-40~+50°Cの間で完全に混和し得る。約50°Cより高い温度で初めて混合間隙が現れ、混合間隙は、温度が高くなるにつれて、広い温度範囲に広がる。

【0008】 それにもかかわらず、ポリアルキレンジリコールは、強い吸湿性のため、制限的にしか潤滑剤として使用され得ないことが予期される。ポリアルキレンジリコールを<100 ppmの残留水分まで乾燥することは高い費用を必要とする。さらに、完全な空気遮断によって、新たな水分吸収を回避することに配慮しなければならない。ポリアルキレンジリコールはそれ故密に密封した小さい冷凍システム、例えば、家庭用冷蔵庫においてのみ使用され得る。維持作業が冷凍剤循環の時折の開放を必要とする、大規模な冷凍設備において、その過程で著しい水分吸収が予想され得る。ポリアルキレンジリコールに結合した水分は、フィルター乾燥器によってすらもはや除去され得ない。それ故、このシステムにおける原料についての問題は、その結果である。さらに、ポリアルキレンジリコールの熱安定性は全ての要求を満たさない。すでに約180°Cより高い温度（このような温度は、最高の作業条件で圧縮器の圧力バルブ内に発生し得る）で、ポリアルキレンジリコールの分解が開始する。

【0009】 それ故、本発明の課題は、上記の欠点がな

3

く、かつ、塩素を含まない、部分的にフッ素化された炭化水素が冷凍剤として使用されている場合に常に使用し得る、冷凍圧縮器用潤滑剤を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】それ故、本発明は、芳香族カルボン酸および一価アルコールから製造されるエステルを、冷凍剤として、塩素を含まない、部分的にフッ素化された炭化水素を用いて動かされる冷凍圧縮器用の潤滑剤として使用することにある。

【0011】芳香族カルボン酸および一価アルコールから誘導されるカルボン酸エステルは広い範囲でポリビニルクロリド用可塑剤として使用される。しかしながら、カルボン酸エステルのこの使用のため必要とされる特性像は、圧縮冷凍機用の潤滑剤が示さなければならない特徴と根本的に異なる。それ故、とりわけプラスチック領域で役立つ化合物類が、完全に異なる技術範囲内で同様に効果的に使用され得ることは予見され得なかった。

【0012】本発明により使用されるエステルは、芳香族のモノー、ジーおよびポリカルボン酸から誘導される。このような酸の例は、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、ピロメリト酸およびトリメシン酸である。

【0013】これらのカルボン酸またはその酸無水物を、直鎖または枝分かれした一価の第一アルコールと反応し、その際、2~20個の炭素原子を有するアルコールが好ましい。少なくとも4個の炭素原子を持つ枝分かれした第一アルコールが、特に好ましいものとして証明された。このようなアルコールの例は、n-ブタノール、イソブタノール、n-ペンタノール、2-メチルペンタノール、3-メチルブタノール、2-エチルブタノール、2-メチルペンタノール、n-ヘキサノール、ヘプタノール(異性体混合物の形で)、オクタノール(異性体混合物の形で)、2-エチルヘキサノール、n-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、1-トリデカノール、1-ヘキサデカノールおよび1-オクタデカノールである。

【0014】上記アルコールは主としてオレフィンから、オキソ合成そして相当するアルデヒドの続く水素添加により、または、アルドール縮合により得られる。オキソ合成のため、すべてのオレフィンが適当である。オキソ合成は、一般に、異性体アルコールの混合物を生じさせる。エステルの製造のため、この混合物を分離することは必要でない。

【0015】潤滑剤として使用するのに適当なエステルは、例えば、ジー-2-エチルヘキシルフタラート、ジーイソノニルフタラートおよびジーイソデシルフタラート、ジー-*n*-ブチルフタラート、ジー-2-エチルヘキシルテレフタラート、ジーイソデシルテレフタラートである。フタル酸のエステル、例えば、ジー-2-エチルヘキシルフタラート、ジーイソノニルフタラート、ジーイソ

4

デシルフタラートが特に重要である。

【0016】エステルは、既知の方法で、上記酸およびアルコールから酸性触媒の存在下に製造される。触媒として、硫酸、例えは硫酸、リン酸、ならびにその酸性塩、さらにトリアルキルホスファートまたはトリアリールホスファートおよびカルボン酸が適している。できる限り完全に反応を達成するために、反応成分を過剰に使用するおよび/または反応水を蒸留して、場合により共沸混合物を形成するもの、例えはベンゼンまたはトルエンを用いて、分離することが推奨される。エステルを可塑剤として使用する場合に講じられなければならない高い色安定性を達成するための特別な対策は、潤滑剤として使用する場合には不必要である。

【0017】

【発明の効果】本発明により使用される潤滑剤は、冷凍剤として使用される塩素を含まない、部分的にフッ素化された炭化水素と、なお-40℃で、つまり、圧縮冷凍設備内で発生し得る温度範囲で良好な混和性を有している。その粘度は、40℃で約10~150cSTの間にありそして上述の適用範囲について潤滑剤に課されられた要求にあてはまる。当該潤滑剤は、さらに、空気酸素および水分を除外して、つまり、冷凍剤循環において調和されなければならない条件下で、優れた熱安定性を示す。当該エステルは吸湿性でない。それ故、当該エステルは大きい費用なしに乾燥され得る。ドイツ標準DIN 51503により35ppmを越えてはならない残留水分は簡単に達成され得る。

【0018】潤滑剤として使用されるエステルは、純粋な形で、異性体化合物の混合物としておよび異なる化学組成の2またはそれ以上のエステルの混合物として用いられ得る。

【0019】

【実施例】次の例において、エステルの製造を記載し、そのほかに、物理的特性のうちエステルを潤滑剤として使用するのに重要なものを載せる。勿論、本発明の範囲は、記述する実施態様に制限されない。

【0020】実施例1：ジー-(2-エチルヘキシル)-フタラート(DOP)の製造

無水フタル酸148g(1モル)を2-エチルヘキサノール292g(2.2モル)と混合しそして添加溶剤としてのシクロヘサン65gおよび触媒としての、水1.48gで稀釈した濃硫酸0.59g(0.006モル)の存在下に7時間にわたって135℃でエステル化する。反応水は共沸混合物として除去される。後処理のため、粗エステルを5重量%濃度の苛性ソーダ溶液で中和し、その後、5重量%濃度の苛性ソーダ溶液の存在下に135℃かつ150mba(15kPa)で3時間にわたって水蒸気で蒸留し次いで水で洗浄する。150mba(15kPa)の圧力をもつて135℃で、エステルを3時間空素流中で乾燥する。濾過後、362gの生

成物が得られ、これは9.3%の収率に相当する。

【0021】実施例2：ジー（イソノニル）-フタラート（DINP）の製造

無水フタル酸14.8g（1モル）およびイソノニルアルコール32.2g（2.23モル）の混合物をシクロヘキサン70gと混合しそして触媒としての、水1.48gで稀釈した濃硫酸0.59g（0.006モル）の存在下に12時間にわたって135°Cでエステル化する。反応水は共沸混合物として除去される。

【0022】後処理のため、粗エステルを先ず5重量%濃度の苛性ソーダ溶液で中和し、次いで3時間にわたって150mbar（15kPa）そして135°Cで5重量%濃度の苛性ソーダ溶液の存在下に水蒸気で蒸留する。

【0023】中和点に達するまで水で洗浄後、150mbar（15kPa）の圧力そして135°Cの温度で4時間空素流中で乾燥する。濾過後、38.8gのDINPが得られ、これは9.3%の収率に相当する。

【0024】実施例3：ジー（n-ブチル）-フタラート（DBP）の製造

無水フタル酸14.8g（1モル）およびn-ブタノール15.2g（2.05モル）の混合物を、シクロヘキサン50gおよび触媒としてのp-トルエンスルホン酸5.7g（0.03モル）の添加後6時間130°Cで反応する。エステル化の間に遊離した反応水を共沸混合物として除去する。

【0025】5重量%濃度のNaOHを添加して先ず粗エステルに含まれている酸性触媒を中和する。次いで繰り返し水で洗浄した後、生成物を4時間150mbar（15kPa）の圧力そして135°Cの温度で乾燥する。濾過後、26.2gのジー（n-ブチル）-フタラートが得られ、これは9.4%の収率に相当する。

【0026】実施例1～3に記載したエステルの特性  
前述のエステルを潤滑剤として使用するのに重要な基準として、熱による挙動、その粘度および冷凍剤とのその混和性一原型は1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび2H-ヘプタフルオロプロパンである一を詳述す

る。

【0027】エステルの熱安定性の試験は、DIN51593にならってU字管内で250/40°Cでそして96時間行われた。油を満たした、U字管の分枝は250°Cに調整されそして冷凍剤の蒸気相と接触しており、冷凍剤は第二分枝中に凝縮され次いで40°Cに調整される。評価は光学的に（油変色）行われる。補足的に、蒸気相の水性抽出物がイオン感受性電極によってフッ化物イオンについて試験される。

【0028】ガス相のガスクロマトグラフィーによる分析は、エステルまたは冷凍剤の生じ得る気体状の分解生成物に関する結論を与える。クロマトグラムの比較は空試験で行われる。

【0029】エステルの粘度の測定はUbbelohde粘度計内で40°Cで行われる。

【0030】エステルと冷凍剤との混和性の試験のため、一定量のエステル（約0.2～3g）を約10ml容量の小ガラス管に入れる。液体窒素中に液浸後、調整された濃度により6～3gの冷凍剤をそこに凝縮する。

その後小ガラス管を真空にし、溶液により密封しそして特定の組成の混合物を-40°C～+80°Cの温度範囲に通す。2相が形成される時または渦り始める時に、分解点、すなわち混合性グラフの限界曲線上の点を決定することができる。認定された分解点の全体は従って混合間隙の限界曲線を与える。

【0031】ジー（2-エチルヘキシル）-フタラート（DOP）

熱安定性：分解せず

粘度： $\nu = 27.3 \text{ mm}^2/\text{s}$

混和性：通例の作業範囲を越えた混合間隙

ジー（イソノニル）-フタラート（DINP）

熱安定性：分解せず

粘度： $\nu = 37.1 \text{ mm}^2/\text{s}$

混和性：通例の作業範囲を越えた混合間隙

ジー（n-ブチル）-フタラート（DBP）

粘度： $\nu = 8.76 \text{ mm}^2/\text{s}$

混和性：完全に混和し得る

#### 【手続補正書】

【提出日】平成3年10月25日

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【発明の名称】芳香族カルボン酸エステルを冷凍圧縮器用潤滑剤として使用する方法

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】芳香族カルボン酸および一価アルコールから製造されるエステルを、冷凍剤として、塩素を含まない、部分的にフッ素化された炭化水素を用いて動かされる冷凍圧縮器用の潤滑剤として使用する方法。

#### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0018

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0018】 潤滑剤として使用されるエステルは、純粋な形で、異性体化合物の混合物としておよび異なる化学組成の2またはそれ以上のエステルの混合物として用いられ得る。本発明は、特許請求の範囲に記載の請求項1に関するものであるが、以下の記載の発明を実施の態様として包含している：

(1) エステルがモノカルボン酸、特に安息香酸から誘導される、請求項1記載の方法。

(2) エステルが芳香族ジカルボン酸、特にフタル酸、イソフタル酸またはテレフタル酸から誘導される、請求項1記載の方法。

(3) エステルが芳香族カルボン酸、特にトリメリト酸およびピロメリト酸から誘導される、請求項1記載の方法。

(4) エステルが、直鎖または枝分かれした、4～20個の炭素原子を有する一価の第一アルコールから誘導される、請求項1または上記(1)～(3)のいずれか1項に記載の方法。

## フロントページの読み

(72) 発明者 ベーテル・ラツベ  
ドイツ連邦共和国、デインスラーケン、ア  
イケンホフ、34  
(72) 発明者 ヘルムート・シユブリングル  
ドイツ連邦共和国、オーベルハウゼン11、  
ボルベツケルストラーゼ、19

(72) 発明者 エウアルト・ブライゼッガー  
ドイツ連邦共和国、ナウハイム、エンテン  
ストラーーゼ、17  
(72) 発明者 ライネル・ヘンリチ  
ドイツ連邦共和国、ノイーアンシュバツ  
ハ、バーンホフストラーゼ、110